

学 位 論 文 題 名

# Study of photoresponse in the electrical conductivity of crystalline materials by using spectroscopic techniques

(分光学的手法による結晶状物質の電気伝導度における光応答の研究)

## 学位論文内容の要旨

In this dissertation, the photoresponses in the electrical conductivity of crystalline materials by using spectroscopic techniques are presented. The main purpose of this study is to investigate how light can perturb the electrical conductivity of different electronic and ionic conductors, since it is very important to realize the mechanism of photoirradiation to induce phase transitions or to control the electrical properties by photoirradiation.

Time-resolved measurements were carried out for quasi-two-dimensional organic superconductors  $\beta$ -(h<sub>8</sub>-BEDTTTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, and its deuterated analog  $\beta$ -(d<sub>8</sub>-BEDTTTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> by using nano-second pulsed laser. Time profiles of the photoinduced resistance change were measured at temperatures near the two superconducting phase transition temperatures, and the transient increase of the resistance was induced by photoirradiation at all the temperatures in the studied range. The difference between the photoresponse signal intensity and the derivative of  $R(T)$  versus  $T$  at the lower side of the high- $T_c$  superconducting state confirms the presence of the non-bolometric effect in the observed photoresponse. The decay profiles of the resistance change are longer in the normal metallic state than those at temperatures below the high- $T_c$  transition temperature. The marked temperature dependence

of the decay time also suggests nonequilibrium effects as the origin of the photoresponse. To elucidate the mechanism of the observed photoresponse, the isotope analog of the salt, i.e.,  $\beta$ -(d<sub>8</sub>-BEDTTTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> was also investigated and on the basis of the experimental results a possible mechanism of the photoinduced change in the electrical conductivity is argued.

The photoirradiation effect on the electrical conductivity of organic Mott-insulator,  $\kappa$ -(d<sub>8</sub>-BEDTTTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, was also investigated by using time-resolved technique with a nanosecond pulsed laser. This salt is positioned at the border of the antiferromagnetic and superconducting phase boundary in the pressure-temperature (P-T) phase diagram. The photoinduced changes in the electrical conductivity were measured for the temperature range of 80 K to 2.7 K. Photoinduced enhancements in the conductivity were observed at all the temperatures within the measurement range and the enhancement shows significant temperature dependence. The photocurrent had a maximum at 30 K. Photoinduced insulator to metal phase transition was obtained and non-bolometric effect is argued for the observed photoresponse.

The photoirradiation effects on the ionic conductivity of KI-treated polycrystalline  $\beta$ -AgI were also investigated by using complex impedance spectroscopy at liquid nitrogen temperature (77K). A gigantic enhancement in the ionic conductivity, that is, three orders of magnitude decrease in resistance can be induced by photoirradiation. Reversible switching between low and high resistive states is also possible to be induced by photoirradiation. This gigantic photoinduced change in the ionic conductivity is explained in terms of distortion of the  $\beta$ -AgI lattice following the generation of photoinduced electron-hole pairs.

From the observed results it can be concluded that photoirradiation can make changes in the electrical conductivity of materials and thus photo-control of electrical properties is possible.

# 学位論文審査の要旨

主 査	教 授	太 田 信 廣
副 査	教 授	大 谷 文 章
	教 授	中 村 貴 義
	准教授	中 林 孝 和
	助 教	飯 森 俊 文

## 学 位 論 文 題 名

### Study of photoresponse in the electrical conductivity of crystalline materials by using spectroscopic techniques

(分光学的手法による結晶状物質の電気伝導度における光応答の研究)

本論文では、結晶状態にある有機電荷移動錯体およびイオン固体の電気伝導度が、光照射によりどのように変化するか、という物性に関する光応答効果を分光学的手法により調べた結果が報告されている。本研究の最も大きな目標は、光照射により固体における相転移を誘導したりあるいは光照射により電子伝導度を自在に制御することである。そのために、種々の電子伝導特性を有する物質および種々のイオン伝導特性を有する材料を対象に、光照射によりこれらの特性がどのように変化するのか、そしてその機構はどのようなものかを調べる実験を行っている。

対象とした試料の一つは擬2次元の結晶構造を有するビスエチレンジチオテトラチアフルバレンとヨウ素からなる $\beta$ 型の単結晶 ( $\beta$ -(h<sub>8</sub>-BEDTTTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>) およびその重水素化物 ( $\beta$ -(d<sub>8</sub>-BEDTTTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>) である。いずれも極低温では超伝導体になることが知られており、しかもどちらも超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が二つあることが知られている。高温側の $T_c$ は7-8 Kであり、低温側の $T_c$ は $\sim 1.5$  Kである。これらの温度近傍で、ナノ秒の時間幅を有するパルスレーザー光を照射することにより得られる抵抗値変化の時間分解測定を行っている。いずれの試料もまたどの温度においても光を照射すると抵抗値が大きくなることが示されている。得られた抵抗値の光応答変化の温度依存性と抵抗値の温度依存性のプロットに対して得られる一次微分形の温度依存性のプロットとの比較から、得られた抵抗値への光照射効果は光照射により生成する熱によるものではなく、光励起特有の効果である事を示している。しかも光照射による抵抗値の変化量が時間と共に減少していく際の減衰速度は、金属相では比較的遅いが、超伝導転移温度以下では非常に速くなる、という結果が得られている。これら抵抗値の光照射効果を水素化物と重水素化物で比較することにより、この試料における電気伝導度への光照射効果の機構を議論している。

モット絶縁体として知られるビスエチレンジチオテトラチアフルバレンの重水素化物からなる $\kappa$ -(d<sub>8</sub>-BEDTTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brについても広い温度領域にわたってナノ秒パルスレーザー光照射により生じる光電流の時間分解測定を行っている。この物質の水素化物は常温では金属であるが、低温では超伝導体となる事が知られている。一方、本研究で調べた重水素化物の方は、圧と温度の相図において、反強磁性と超伝導相が隣合わせとなった境界上に位置しており、常圧、低温では絶縁相を形成することが指摘されている。この試料の単結晶を対象に 80 K から 2.7 K までの温度領域で電気伝導度への光照射効果を調べている。その結果、どの温度においても光照射により電気伝導度が増加することが示された。しかもその光照射効果は顕著な温度依存性を示す事が明らかにされた。例えば、抵抗値そのものは温度の減少と共に単調に増加するだけであるが、光照射による抵抗値の減少量（電気伝導度の増加）は約 30 K で最大になることが示された。このような電気伝導度の光応答は、絶縁体から金属への光誘起転移を示していると指摘された。しかもこの効果は、光照射特有の効果であり、光励起により生じる熱によるものではないことが議論されている。

キャリアがイオンである物質についても電気伝導度への光照射効果が調べられている。具体的には、イオン固体として良く知られているヨウ化銀 (AgI) のイオン伝導度への光照射効果を、液体窒素温度においてインピーダンス分光法を用いて調べている。ヨウ化カリウムで処理したβ相のAgI多結晶のペレットを作成し、コールコールプロットを測定したところ、77 K ではギガオームオーダーの抵抗を示す事が述べられている。そこに約 430 nm の光を照射すると、抵抗値が約 3 桁小さくなり、イオン伝導度の極端な上昇が観測されている。光照射をストップすると抵抗は徐々に増加し、経過する時間を一定にすることにより、抵抗値を一定に保つことができる。そこで、光照射と光照射をストップした後の経過時間をコントロールすることにより、抵抗値を交互に変化させるスイッチング現象が見られることを明らかにした。このイオン伝導度への顕著な光照射効果の機構に関しても考察を行っている。

有機電荷移動錯体およびイオン固体を対象に電気伝導度を光によりコントロールできることを示したが、これらをさらに発展させる事により、光誘起の超伝導、あるいは光誘起の超イオン伝導の発現も夢ではないと期待される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。